Ueber

die Darstellung der Furfurinsäure und ihres Alkohols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Rostock

eingereicht von

Curt Stalmann,
stud. chem.

Leipzig, März und Juli 1867.

Braunschweig.
Druck von Joh. Heinr. Meyer.
1867.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0066

Zu denjenigen Körpern, die sich in der neuern Zeit eines nähern chemischen Studiums nicht zu erfreuen hatten, gehört die Furfurinsäure, was wohl in der Schwierigkeit, mit welcher die Darstellung grösserer Mengen derselben verknüpft ist, begründet sein mag.

Diese Säure, früher auch Brenz- oder Pyroschleimsäure in Folge ihrer ersten Darstellungsweise genannt, ward schon im Jahre 1780 von Scheele beobachtet; er hielt sie jedoch für Benzoesäure, mit welcher sie allerdings in ihren physikalischen Eigenschaften vielfach übereinstimmt; sie hat mit jener, namentlich sobald sie durch Sublimation dargestellt ist, eine grosse Aehnlichkeit in der Krystallform; ferner besitzt sie einen gleichen aromatischen Geruch, durch welchen sich die Benzoesäure auszeichnet, und ihre Dämpfe wirken ebenso hustenerregend, wie die jener Säure. Sie unterscheidet sich jedoch von der Benzoesäure durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, hauptsächlich aber durch ihre Zusammensetzung und durch ihr chemisches Verhalten.

Bekanntlich wird die Furfurinsäure in die Classe der aromatischen Säuren gestellt, weil ihr Aldehyd, das Furfurol, ebenso wie sie selbst, ein aromatischer Körper ist. Sie unter-

scheidet sich von den meisten Gliedern jener Säuerreihe und besonders von dem Hauptrepräsentanten derselben, der Benzoesäure durch ihren grossen Sauerstoffgehalt; sie enthält bei Hinzurechnung des basischen Wasseratomes 6 Aequivalente oder über 42 Procent Sauerstoff. Kolbe betrachtet sie als ein Derivat der Kohlensäure und nimmt in ihr ein sauerstoffhaltiges Radical ($C_8 H_3 O_2$) an, so dass sie nach der Formel ($C_8 H_3 O_2$) ($C_2 O_2$) O. HO zusammengesetzt ist. Diese Betrachtungsweise führt zu der Vermuthung, dass sie mit Jodwasserstoffsäure behandelt eine Säure von der Zusammensetzung (C_8 H) ($C_2 O_2$) O. HO gibt, welche dann das Anfangsglied der Benzoesäurereihe sein würde.

Nachdem die Furfurinsäure von Houton-Labillardière im Jahre 1818 als eine eigenthümliche Säure erkannt war, stellten Boussingault und Malaguti ihre Zusammensetzung und Eigenschaften fest (Annal. de chim. et phys. Band 9 pag. 365).

Erst am Ende der 50er Jahre ward neuerdings von Gerhard und Schwanert das Studium der Pyroschleimsäure und ihrer Verbindungen aufgenommen. Der erstere sprach nämlich die Vermuthung aus, dass das von Döbereiner untersuchte und beschriebene sogenannte künstliche Ameisenöl, welches bei der Destillation von Zucker mit Schwefelsäure und Braunstein auftritt und welches von Stenhouse und Fownes eingehender untersucht und vom letztern Furfurol genannt ist (Annalen der Chemie Bd. 35 pag. 301 und Bd. 54 pag. 52), dass dieses Furfurol der Aldehyd der Pyroschleimsäure sei. Schwanert wies durch seine Untersuchungen die Richtigkeit dieser Vermuthung nach (Annalen der Chemie Band 114

pag. 63 und Band 116 pag. 257) und gab auch ein Verfahren an, aus dem Furfurol die Furfurinsäure (durch Behandlung desselben mit Silberoxyd) zu erzeugen. Um den innern chemischen Zusammenhang dieser beiden Körper auch äusserlich zu documentiren, ward jetzt der Pyroschleimsäure der Name Furfurinsäure beigelegt.

Ferner hat Ulrich sich mit dem Furfurol beschäftigt und aus demselben durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge die zugehörige Säure erhalten; er vermuthete, dass bei diesem Processe sich auch der Alkohol der Furfurinsäure bilde (Zeitschrift für Chemie, Jahrg. 1861, pag. 861).

Schliesslich sei, um die geschichtliche Darlegung der Untersuchungen über die Furfurinsäure und ihre Verbindungen, zu vervollständigen, noch erwähnt, dass v. Babo eine neue Darstellungsweise des Furfurols empfiehlt (Annalen der Chemie Bd. 85 pag. 100); nach ihm ist es zweckmässiger, zur Erzeugung desselben Weizenkleie mit Chlorzink zu destilliren, weil dieses nicht in dem Masse zersetzend auf das gebildete Furfurol einwirke, wie die Schwefelsäure, mittelst deren Stenhouse und Fownes jenes dargestellt hatten.

Ich habe nun im hiesigen Laboratorio des Herrn Professor Kolbe mich neuerdings mit der Darstellung der Furfurinsäure zu dem Zwecke beschäftigt, um aus derselben den noch bis dahin unbekannten zugehörigen Alkohol zu erzeugen, was mir auch auf zwei verschiedenen Wegen gelungen ist. Ehe ich hierzu selbst übergehe, möge es mir gestattet sein, die Beobachtungen, welche ich bei der Darstellung der Furfurinsäure machte, vorauszuschicken.

Die Furfurinsäure, deren ich zu meinen Operationen be-

durfte, stellte ich mir nach dem ältern Verfahren, durch trockne Destillation der Schleimsäure dar. Diese letztere Säure erhält man durch Oxydation verschiedener Gummiarten, des Pflanzenschleims und besonders vortheilhaft durch die des Milchzuckers. Ueber das Verfahren bei diesem Process existiren verschiedene Vorschriften: so hat eine dergleichen J. v. Liebig gegeben (Annalen der Chemie Bd. 113 pag. 1), nach welcher 1 Theil Milchzucker mit 2½ Theilen Salpetersäure von 1,32 specifischem Gewicht mit 2½ Theilen Wasser gelinde erwärmt werden sollen. Die Ausbeute soll hiernach 33 Procent vom Gewichte des angewandten Milchzuckers betragen. Nach einer andern, der Guckelberger'schen Vorschrift soll man eine Ausbeute von 65 Procent Schleimsäure erhalten, wenn der Milchzucker mit dem doppelten Gewichte starker Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht behandelt und die eintretende stürmische Reaction durch Abkühlung sofort unterdrückt wird. Um zu constatiren, welche dieser beiden Methoden die beste Ausbeute an Schleimsäure gewährt, wurde nach beiden Vorschriften gearbeitet; aber trotz der genauesten Beobachtung der gegebenen Vorschriften, sowie der ängstlichsten Vermeidung jeder möglichen Verlustquelle erhielt ich auch nicht annähernd jene oben angeführte Ausbeute; nach Liebig's Vorschrift resultirten nur ca. 15 Procent Schleimsäure, also ungefähr die Hälfte dessen, was gewonnen werden sollte. Die Guckelberger'sche Vorschrift erwies sich auch mir als die bessere; aber auch sie gab bei weitem nicht die Ausbeute, welche sie nach den einschlagenden Bemerkungen hätte geben sollen; bei einer Operation erhielt ich nur ca. 25 Proc., bei einer andern nur 28 Proc. Schleimsäure.

Diese bedeutenden Abweichungen von den Angaben jener Chemiker lassen sich vielleicht nur dadurch erklären, dass bei allen Operationen unverhältnissmässig viel Milchzucker sich in Kohlensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Zuckersäure, die bekanntlich immer bei dieser Oxydation des Milchzuckers als Nebenproducte auftreten, umgesetzt haben muss.

Die Schleimsäure bildet nun das Material zur Darstellung der Furfurinsäure. Zu dem Zwecke wird die erstere der trocknen Destillation unterworfen, das Destillat zur Trockne verdampft und aus dem Rückstande die Furfurinsäure durch Sublimation rein erhalten. Was zunächst den chemischen Vorgang bei der trocknen Destillation betrifft, so beruht die Bildung der Furfurinsäure aus der Schleimsäure auf dem Austreten von Kohlensäure und Wasser aus letzterer. Dieser Vorgang lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$\underbrace{2\,HO.\,C_{12}\,H_8\,O_{14}}_{\text{Schleimsäure.}} = \underbrace{HO.\,C_{10}\,H_3\,O_5}_{\text{Furfurinsäure.}} + C_2\,O_4 + 6\,HO$$

Aber grade diese Art der Darstellung der Furfurinsäure ist mit einer bedeutenden Verlustquelle behaftet; nur ein verhältnissmässig geringer Theil Schleimsäure setzt sich in Furfurinsäure um; der grösste Theil verkohlt, selbst wenn man, um die Wärme gleichmässiger durch die ganze Masse zu leiten, die Schleimsäure mit gestossenem Bimstein mengt, oder er bildet empyreumatische Producte aller Art, selbst Essigsäure; ferner erzeugt sich auch hier eine bedeutende Menge Kohlensäure.

Die allgemeine Vorschrift, aus dem übergegangenen Destillate, mit dem man sorgsam das, was im Retortenhalse

sich festgesetzt hat, vereinigen muss, die Furfurinsäure rein zu erhalten, lauten, wie schon oben kurz bemerkt, dahin, dass das Destillat zur Trockne zu verdampfen und dann einer Erhitzung auf ca. 140° zu unterwerfen ist, um die Furfurinsäure hinauszutreiben. Zu dem Zwecke soll man die Porcellanschale, in welcher sich das trockne Destillat befindet, mit Papier überkleben, dieses durchlöchern und über das Ganze einen Papierhut setzen.

Ich habe Gelegenheit gehabt zu bemerken, dass es, wenn man auf eine möglichst hohe Ausbeute rechnen will, durchaus unnöthig, ja gradezu schädlich ist, direct über die Oberfläche der Schale Papier zu spannen und dieses zu durchlöchern. Denn an diesen Oeffnungen verdichten sich, weil hier, auch wenn eine möglichst flache Schale gewählt ist, keine hohe Temperatur mehr herrscht, die emporsteigenden Dämpfe und verstopfen dieselben. Dadurch wird den nachfolgenden Dämpfen der Weg gesperrt; sie verdichten sich ebenfalls hier, so dass fast Alles hier erstarrt und nun von der Hitze angegriffen wird. Die Folge ist, dass die Furfurinsäure theils verkohlt, theils sich bräunt. Man erhält auf diese Weise ein unreines geringes Product, welches man sogar mit scharfen Instrumenten vom Papier zu trennen genöthigt ist. Lässt man dagegen das innere Papier fort und überklebt die Schale nur mit einem Papierhut, so erhält man ein prachtvolles Sublimat von Furfurinsäure, welches schneeweiss im Hute sich angesetzt findet.

Aus allem Diesem geht hervor, dass bei dieser Methode der Verlustquellen zu viele und grosse sind, als dass man auf eine irgend wie bedeutendere Menge von Furfurinsäure

rechnen könnte. In der That habe ich aus 3000 Grammen Milchzucker, die auf oben angegebene Weise behandelt wurden, nur 27 Gram. reine Furfurinsäure erhalten, eine Ausbeute, die nicht einmal 1 Procent vom Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz ausmacht.

Augenblicklich ist man im hiesigen Laboratorio mit Versuchen beschäftigt, die Schleimsäure durch Erhitzen mit Natronkalk zu spalten. Die dadurch gebildeten Furfurinsäuresalze würden mit verdünnter Salzsäure zu zerlegen sein und die abgeschiedene Säure müsste dann durch Aether aufgenommen werden. Diese Versuche scheinen ein günstiges Resultat zu geben; wenigstens kann der Verlust ein nicht so bedeutender sein, wie bei der Darstellung nach der alten Methode. Auch ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Schleimsäure beim Erhitzen mit Wasser in hermetisch geschlossenen Röhren in Kohlensäure und Furfurinsäure spaltet.

Nachdem durch die oben angeführten Untersuchungen von Schwanert und Gerhard festgestellt war, dass das Furfurol zur Brenzschleimsäure in derselben Beziehung stehe, wie der gewöhnliche Aldehyd zur Essigsäure, so lag die Vermuthung nahe, dass auch der Alkohol jener Säure existiren und sich durch geeignete Mittel darstellen lassen müsse, eine Ansicht, welcher Ulrich schon in seiner oben erwähnten Arbeit Worte verliehen hat. Aber auch Herrmanns Untersuchung über die Reduction der Benzoesäure durch nascirenden Wasserstoff (Annalen der Chemie Bd. 132 pag. 75) liess hoffen, dass durch eine gleiche Behandlung der Furfurinsäure auch ihr Alkohol entstehen werde.

Der Versuch hat beide Annahmen bestätigt: es entsteht

der Furfurinsäure-Alkohol sowohl durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Furfurinsäure, wie auch durch Behandlung des Furfurols mit alkoholischer Kalilauge.

Nachdem durch einen Vorversuch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffes auf Furfurinsäure überhaupt festgestellt war, wurde eine grössere Menge jener Säure, in Wasser gelöst, der Einwirkung von festem Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt. Die Einwirkung war eine so enorme, dass fast nicht eine Wasserstoffgasblase an die Oberfläche der Flüssigkeit trat und dass die ganze Masse sich stark erhitzte. Nachdem die Einwirkung einige Zeit gewährt hatte, zeigten sich an der Oberfläche Oeltropfen von dunkler Farbe, die sich im Verhältniss zur verbrauchten Furfurinsäure und der Dauer der Einwirkung vermehrten. Um alles so weit, wie irgend möglich zu reduciren, ward so lange Natriumamalgam eingetragen, bis dass nichts mehr von dem sich entwickelnden Wasserstoffgase verschluckt wurde. Während der ganzen Operation achtete ich darauf, dass die Flüssigkeit etwas freie Schwefelsäure enthielt.

Die dunkeln Oeltropfen wurden mit Aether aufgenommen, in welchem sie mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der augenscheinlich aus dem angewandten Natriumamalgam herrührte, sich leicht auflösten. Der Aether nahm dadurch eine dunkle Farbe an, welche erst durch längeres Kochen der ätherischen Lösung mit Thierkohle (mit aufsteigendem Kühler) entfernt werden konnte. Nachdem das Lösungsmittel abdestillirt und seine letzten festhaftenden Theile in einem Strome trockner Kohlensäure verjagt waren, resultirte eine lichtbraun gefärbte syrupdicke schwerflüssige

Masse. Diese wurde, nachdem sie längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, mit chromsaurem Bleioxyd, vorgelegtem Kupferoxyd und im später übergeleiteten Sauerstoffstrome verbrannt:

I. 0,2955 Gram. gaben 0,164 Wasser und 0,6655 Kohlensäure.

II. 0,298 Gram. gaben 0,1660 Wasser und 0,6705 Kohlensäure.

Danach berechnet sich die procentische Zusammensetzung des analysirten Körpers auf

I.	II.
61,42 Procent C.	61,36 Procent C.
6,16 „ H.	6,18 „ H.

Der Alkohol erfordert nach Analogie anderer Verbindungen die Formel:

$$C_2 \left\{ \begin{matrix} C_8 & H_3 & O_2 \\ & & H_2 \end{matrix} \right\} O. \; HO = C_{10} \; H_6 \; O_4.$$

Wenn man hieraus die Zusammensetzung berechnet, so ergeben sich die Zahlen:

$$\begin{aligned} C_{10} &= 60 = 61{,}22 \\ H_6 &= 6 = 6{,}122 \\ O_4 &= 32 = 32{,}66 \\ &\quad 98 \quad 100{,}0. \end{aligned}$$

Es stimmt also die durch die Analyse gefundene procentische Zusammensetzung mit der aus der Formel berechneten überein; dadurch möchte der Beweis geliefert sein, dass der analysirte Körper der Alkohol der Furfurinsäure ist.

Durch den nascirenden Wasserstoff war die Furfurinsäure vollständig reducirt; ein Resultat, welches von dem von

Herrmann bei der Reduction der Benzoesäure beobachteten insofern abweicht, als dieser neben dem Benzylalkohol noch zwei andere Producte, unter ihnen den Aldehyd der Benzoesäure, das Bittermandelöl, erhielt. Es war zu erwarten gewesen, dass sich auch bei der von mir ausgeführten Operation neben dem Alkohol noch Furfurol bilden würde; aber von letzterm war, wie durch den Versuch nachgewiesen wurde, nichts zu bemerken. Wäre Furfurol dem Alkohol beigemengt gewesen, so hätte sich solches durch saures schwefligsaures Natron ausziehen lassen müssen, aber in demselben war die dargestellte Substanz vollkommen unlöslich.

C. Ulrich hat alkoholische Kalilauge auf Furfurol einwirken lassen (Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Jahrgang 1861 pag. 186) und dadurch furfurinsaures Kali erhalten. Er vermuthete, dass bei dieser Reaction auch der zugehörige Furfurinsäurealkohol entstehen müsste. Diese Vermuthung hat sich nach den von mir in dieser Beziehung angestellten Untersuchungen bewahrheitet. Zu denselben habe ich reines Furfurol, erhalten durch Destillation von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure benutzt, welches bei 162 ° C. constant siedete und bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen lieferte:

0,2746 Gram. gaben 0,1140 Wasser und 0,6301 Kohlensäure, entsprechend 62,5 Procent C und 4,5 Procent H; die Formel $C_8\ H_3\ O_2\}_{H}(C_2\ O_2) = C_{10}\ H_4\ O_4$ verlangt 62,5 Proc. C und 4,16 Procent H.

Bringt man zu solchem Furfurol, mit wenig Alkohol vermischt, in annähernd äquivalenten Verhältnissen alkoholische Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit, wie schon Ulrich be-

merkt hat, unter Erwärmung fast augenblicklich zu einem glänzenden Krystallbrei, welcher dabei eine tief braunschwarze Farbe, wahrscheinlich von einer partiellen Zersetzung der organischen Substanz herrührend, annimmt. Um die Einwirkung möglichst weit zu führen, habe ich die ganze Masse unter öfterm Umschwenken einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Dann wurde sie mit absolutem Aether behandelt, welcher nebst dem Farbestoff den gebildeten Alkohol der Furfurinsäure, sowie unverändert gebliebenes Furfurol auszog. Zur Trennung dieser beiden Körper wurde der Aether entfernt und der Rückstand mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron geschüttelt: das Furfurol löste sich in demselben auf (diese Verbindung krystallisirt, wie alle derartigen Verbindungen sehr schön). Auf's neue ward dann mit absolutem Aether aufgenommen und zur Entfärbung anhaltend mit Thierkohle gekocht. Nachdem die Farbe eine hellgelbe geworden war — sie gänzlich zu entfernen, gelang mir nicht — ward der Aether im Wasserbade verdampft. Seine letzten Antheile wurden durch einen mehrere Stunden lang anhaltenden Strom trockner Kohlensäure verjagt; es resultirte ein dickflüssiges, braungefärbtes Liquidum, welches in seinen äussern Eigenschaften mit dem durch nascirenden Wasserstoff aus Furfurinsäure dargestellten Alkohol übereinstimmte.

Nachdem der Alkohol durch längere Berührung mit Chlorcalcium vollständig ausgetrocknet war, ward er der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd unterworfen:

I. 0,2996 Substanz gaben 0,6735 Kohlensäure und 0,166 Wasser, entsprechend 61,28 Procent C und 6,15 Procent H.

II. 0,3200 Substanz gaben 0,7190 Kohlensäure und 0,1836 Wasser, entsprechend 61,28 Procent C und 6,37 Procent H.

Die Formel $C_2 \left\{ \begin{matrix} C_8 H_3 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O. HO$ verlangt 61,22 Procent C und 6,122 Procent H.

Wie also der Benzylalkohol nicht nur durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzoesäure entsteht, sondern sich auch durch Behandlung von Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilauge bildet, so entsteht auch auf beiden Wegen aus den entsprechenden Verbindungen der Furfurinsäure-Alkohol.

Die Erzeugung des Alkohols aus Furfurol lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{2\left(\begin{matrix} C_8 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}(C_2 O_2))}_{\text{Furfurol.}} + Ka O, HO = \underbrace{Ka O, (C_8 H_3 O_2)(C_2 O_2)}_{\text{Furfurinsaures Kali.}} +$$

$$\underbrace{C_2 \left\{ \begin{matrix} C_8 H_3 O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O. HO}_{\text{Furfurinsäure-Alkohol.}}$$

Die Ausbeute ist eine nicht sehr bedeutende, weil von dem entstehenden Krystallbrei sofort Furfurol eingeschlossen wird, welches dadurch der Einwirkung der Kalilauge sich entzieht.

Was die physikalischen Eigenschaften des Alkohols betrifft, so bildete er, nach der einen, wie nach der andern Methode bereitet, frisch dargestellt eine hellbraune Flüssigkeit von Syrupconsistenz, die sich ziemlich rasch dunkel, fast schwarzbraun färbte; er verhält sich also in dieser Beziehung dem Furfurol ähnlich.

Der Geruch des Alkohols war schwach gewürzhaft; er

mischte sich nicht mit Wasser; war leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Papier aufgesogen, verbrannte er mit stark leuchtender russender Flamme.

Das specifische Gewicht fand ich zu 1,16 bei 20 ° C. Er lässt sich nicht destilliren, weder über freiem Feuer, wodurch er sofort zersetzt wird, noch durch einen eingeleiteten Strom Kohlensäure und gleichzeitige Erhitzung auf 100 °. In Folge dessen konnte seine Dampfdichte nicht bestimmt werden.

Durch oxydirende Substanzen, wie freie Chromsäure, liess er sich in Furfurinsäure zurückführen.

Die Angabe Ulrich's, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Furfurol furfurinsaures Kali entsteht, habe ich bestätigt gefunden. Jener hat das gebildete Salz untersucht; ich habe die freie Säure aus demselben auf die von ihm angegebene Weise dargestellt und diese analysirt. Die Zahlen, welche sich aus der Analyse berechneten, stimmten auf die procentische Zusammensetzung der Furfurinsäure.

0,1430 Gram. Substanz gaben 0,2810 Kohlensäure und 0,0470 Wasser, entsprechend 53,58 Procent C und 3,65 Procent H. Die Formel $(C_8 H_2 O_2) (C_2 O_2) O. HO = C_{10} H_4 O_6$ verlangt 53,57 Procent C und 3,57 Procent H.

Als ich den Alkohol durch Reduction der Furfurinsäure dargestellt hatte, kam mir der III. Supplementband der Annalen der Chemie und Pharmacie zu Gesicht, in welchem auf Seite 275 H. Schmelz und F. Beilstein eine Arbeit „über einige Derivate der Brenzschleimsäure" veröffentlichen. Zunächst betrachten sie den Alkohol der Brenzschleimsäure, welchen sie auf ähnliche Weise aus Furfurol dargestellt haben, wie ich denselben aus Furfurinsäure. Aus der kurzen Be-

schreibung dieses Körpers, welche sie von ihm geben — Analysen sind nicht aufgeführt — scheint hervorzugehen, dass die beiden Körper identisch sind. Ferner haben dieselben die Mucobromsäure dargestellt und die Salze der Brenzschleimsäure näher studirt.

Schliesslich erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Kolbe, in dessen Laboratorio vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, für seinen mir stets so bereitwillig ertheilten Rath meinen Dank auszusprechen.

Curt Stalmann.